

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-83360

⑫Int. Cl.²
H 01 J 1/14

識別記号 ⑬日本分類
99 A 113

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)7月3日
6377-5C

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮酸化物陰極およびその製造方法

⑯特 願 昭52-150546
⑰出 願 昭52(1977)12月16日
⑱発 明 者 河村孝男
茂原市早野3300番地 株式会社

日立製作所茂原工場内
⑲出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号
⑳代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 酸化物陰極およびその製造方法
特許請求の範囲

1. Niを主成分とし、Mg、W、Zrなどの還元剤を1種以上含有させた基体金属の表面に、NiまたはNiに還元剤を含有させた金属の粉末を固着させて形成した粗面上に、少なくともBaを含む複数種類のアルカリ土類金属の酸化物層を形成させた酸化物陰極において、基体金属に接する部分の酸化物層中のBaO含有率が、酸化物層外表面部におけるBaO含有率よりも低いことを特徴とする酸化物陰極。
2. 基体金属に接する部分の酸化物層中にBaOを含有しないようにした特許請求の範囲第1項記載の酸化物陰極。
3. Niを主成分とし、Mg、W、Zrなどの還元剤を1種以上含有させた基体金属の表面に、NiまたはNiに還元剤を含有させた金属の粉末を固着させた粗面上に、少なくともBaを含む複数種類のアルカリ土類金属の複合または単

元炭酸塩層を塗布し、真空中で熱分解してアルカリ土類金属の酸化物層を形成させる酸化物陰極の製造方法において、基体金属に接する部分における炭酸塩層中のBaCO₃含有率が、炭酸塩層外表面部におけるBaCO₃含有率よりも低くなるように炭酸塩層を塗布することを特徴とする酸化物陰極の製造方法。

4. 基体金属に接する部分における炭酸塩層中にBaCO₃を含有しないように炭酸塩層を塗布する特許請求の範囲第3項記載の酸化物陰極の製造方法。
5. 炭酸塩層をそれぞれ異なる組成よりなる複数層に塗布し、基体金属に接する層にはBaCO₃を含有させない特許請求の範囲第3項記載の酸化物陰極の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は熱電子を放出する酸化物陰極、特に中間層生成を抑制し、酸化物層の基体金属面からの剥離などの事故を防止した酸化物陰極、ならびにその製造方法に関する。

酸化物陰極は比較的低温で高い効率で熱電子放出を行うのでテレビジョン受像管等一般の用途に広く用いられているが、電子放出を長期間安定して行わせることが重要である。

酸化物陰極は、Niを主成分とし、Mg, W, Si, Al, Zrなどを還元剤として含有させた基体金属の上に電子放出性を有するアルカリ土類金属の酸化物すなわちBaO, SrO, CaOなどの単体や複合体(固溶体)を形成させ、これを800℃程度に加熱して熱電子を放出させるものである。基体金属中の還元剤が総体的にBaOを還元し、遊離されたBaが熱電子放出の中心となると言われている。したがって、この反応が安定して行われなくなると電子放出特性が悪化するが、悪化の原因の一つとして、基体金属とアルカリ土類金属酸化物との中間に、いわゆる中間層たとえばBaWO₃が生成されることが挙げられている。

中間層生成は、陰極の劣化を防ぐために高温強度を増大させる、又は直熱形陰極とするために電気比抵抗を高めるなどの目的で基体金属にWやMo

を含有させるときに顕著である。またこの中間層たとえばBaWO₃の生成、消滅などによつて、アルカリ土類金属酸化物が基体金属から剥離し、陰極が破壊してしまうこともしばしば経験するところである。この剥離事故を防ぐために基体金属が酸化物層と接する表面にNi粉や基体金属と同成分の金属粉などを焼付け固着させて基体金属表面を粗面にすることも行われている。しかし中間層の生成、消滅は、この粗面をも破壊してしまい、本来の粗面の効果がなくなるので、結局安定した電子放出特性を得るためには、中間層の生成を極力抑制するのがもつとも効果があることになる。

本発明の目的は中間層の生成を抑制し、長期間安定した電子放出特性を保持する酸化物陰極およびその製造方法を提供することにある。

上記目的を達成するため本発明においては、中間層をもつとも顕著に生成するもの、熱電子放出の中心となるものもBaであることに着目し、酸化物陰極をBaおよびその他の複数種類のアルカリ土類金属の酸化物が混合した酸化物層で形成さ

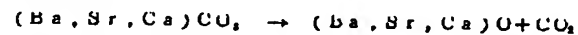
せ、直熱基体金属表面に接する酸化物層中におけるBaO含有率を、熱電子放出に直接関与する酸化物層の外表面部におけるBaO含有率よりも低くすることとした。アルカリ土類金属やその酸化物同士は固溶体を形成するので、BaO含有率を酸化物層の厚みの方向に変化させることに支障はない。

第1図は従来の筒形酸化物陰極の一例を示す斜視断面図である。カップ状の基体金属1は、Niを主成分とし、還元剤としてMg 0.5重量部、還元と高温強度増強のためにW 4重量部を添加してある。この基体金属1の上にNi粉2を吹付けなどの方法によつて塗布し、これを水素中や真空中でNi粉が溶融する温度たとえば1,000℃に加熱すると、Ni粉が基体金属に焼付き固着して、基体金属1の表面がNi粉2の突起によつて粗面になる。この上にBaCO₃, SrCO₃, CaCO₃からなるアルカリ土類金属の複合または還元剤酸層3を塗布するのであるが、従来の経験からもつとも電子放出特性のよい陰極を得るためには、BaCO₃ 47モル%、SrCO₃ 43モル%、CaCO₃ 10モル%の

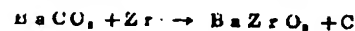
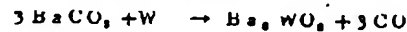
複合塩(Ba, Sr, Ca)CO₃が適当とされている。

この陰極を真空中でヒータ4によつて例えば1,000℃に加熱すると複合塩が分解し、BaO, SrO, CaOの固溶体を得られる。

この反応は



と表わされる。しかしこの分解中に基体金属1に含まれる還元剤との反応によつて中間層も生成される。特に基体金属中にWが大量に含まれる場合(直熱形陰極の場合はWが30重量部前後含まれることもある)や、Zrを含む場合に顕著であつて、この反応は例えば



のように表わされる。しかし、この中間層生成物をX線回折で調べてみると、単一の物質ではなく、成分の割合の異なる物質が複数に生成していることがわかる。これらの中間層は炭酸塩層3のうち基体金属1と直接接していた部分に多く生成している。

これらの中間層は、炭酸塩層3を加熱分解してアルカリ土類金属酸化物の固溶体を形成させる時に生成するだけでなく、陰極を使用中にも生成したり、消滅したりするものであることが、陰極の使用時間によつてX線分析による中間層物質の量や性質が変化することから、わかっている。この中間層物質は、金属の酸化や還元反応で生成されるために、基体金属1やNi粉2の形状にも影響され、はなはだしい場合には、基体金属1の表面に作つた粗面がまったく破壊されてしまつて、粗面そのものがなくなつてしまふ。

第2図は本発明を実施した傍熱形陰極の一例を示す斜視断面図である。カップ状の基体金属11はNiを主成分とし、還元剤として、あるいは高真空度を向上させるために、Mg, Zr, Wなどを0.01~40重量%程度含んでいる。この上にNi粉12を吹付け法あるいは印刷法などによつて塗布し、これを水素中や真空中でNi粉が溶融する温度たとえば1,000°Cに加熱し、Ni粉12を基体金属11の表面に焼付けて、そこを粗面に

する。これまでの工程は第1図に示した従来の陰極の場合と同じである。なお14はヒータである。又、第3図は本発明を実施した直熱形酸化物陰極の一例を示す断面図である。薄板状の基体金属21は、例えば、Niを主成分とし所望の電気抵抗および高真空度を得るため10~30重量%のW、電子放出活性化のため0.01~5重量%程度のZrなどの還元剤を含んでいる。これに所定の厚膜を流すことによつて、所定の膜厚となし、動作させる。

この基体金属11、(21)上に、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 の単元塩をそれぞれ単独に吹付け、真空中で加熱分解して酸化物陰極を作つて電子放出特性を調べてみると、いずれも複合塩の場合に比べて格段に熱電子放出特性が極めて実用上不適当である。しかし中間層生成量は、大きい方から BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 の順になり、特に CaCO_3 単元塩に対する中間層生成量は格段に少ない。

つぎに前記単元塩をそれぞれ単独に吹付けた陰極の上に、 BaCO_3 47モル%、 SrCO_3 43モル%

CaCO_3 10モル%の複合塩(Ba 、 Sr 、 Ca) CO_3 を吹付けて真空中で加熱分解し酸化物陰極を作つて特性を調べてみると、中間層生成量に関しては前記と同じ順であるが、熱電子放出特性は、下地に BaCO_3 単元塩を塗布してあるものが最良で、ついで下地に SrCO_3 のもの、 CaCO_3 のものの順になつた。

すなわち中間層生成量を減らす見地からは、基体金属11(21)に接する部分の炭酸塩層15としては、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 の順で CaCO_3 が多い方が望ましく、熱電子放出特性を良くする見地からは BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 の順で BaCO_3 が多い方が望ましいことになる。

このような実験結果から、基体金属11(21)と接する部分の炭酸塩層15として、 SrCO_3 50モル%、 CaCO_3 50モル%からなる複合塩(Sr 、 Ca) CO_3 を吹付け、その上に良好な熱電子放出特性を得る目的で BaCO_3 47モル%、 SrCO_3 43モル%、 CaCO_3 10%からなる複合塩(Ba 、 Sr 、 Ca) CO_3 の外表面炭酸塩層13を吹付けて複合層とし、

これを真空中で加熱分解してアルカリ土類金属酸化物の固溶体を形成させた第2図、第3図に示すような陰極を作り、特性を調べてみると、中間層の生成は格段に少なく、熱電子放出特性もすぐれた陰極が得られた。

その他に SrCO_3 と CaCO_3 との比率を片方が100モル%から0モル%の間で変えた種々のもの、これに更に BaCO_3 を加えたものを実験してみたが、傾向としては前記の傾向は不変であつた。

したがつて酸化物陰極製造の際、炭酸塩層の基体金属に接する部分では BaCO_3 の含有率を低く又は皆無とし、熱電子放出の行われる外表面部では BaCO_3 含有率を適当値たとえば前記47%にすることが望ましい。なお層の境界のはつきりした複合層にしないで、組成が漸次変化するように炭酸塩層を塗布してもよい。

以上説明したごとく本発明によれば、従来の陰極とほとんど同一構造で、長期にわたつて安定した良好な熱電子放出特性を有する酸化物陰極が得られる効果がある。特にWを大量に含んだ基体金

第1図

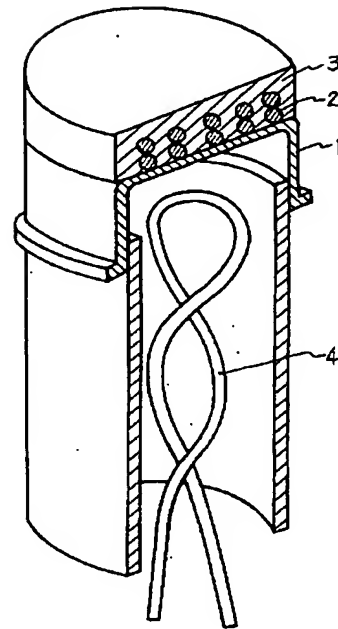
炭を用い、かつアルカリ土類金属炭化物の剥離を防止するために基体金属の表面に金属粉を焼付けて粗面にした陰極では効果が大い。

図面の簡単な説明

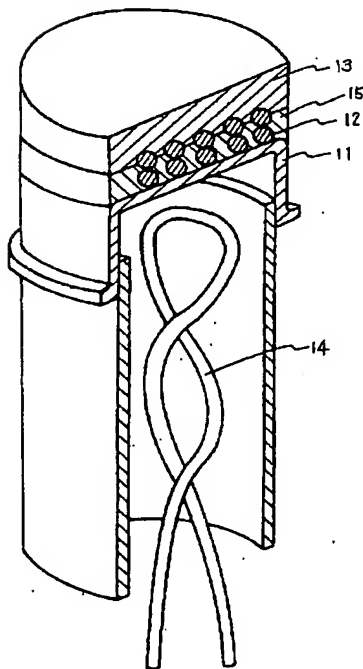
第1図は従来の傍熱形陰極の斜視断面図、第2図は本発明を実施した傍熱形陰極の斜視断面図、第3図は本発明を実施した直熱形陰極の断面図である。

11, 21…基体金属、12…金属粉、13…外炭面炭酸塩層、15…基体金属と接する部分の炭酸塩層。

代理人弁理士 澤田利幸



第2図



第3図

